

反应烧结法制备 $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ *

陈昆刚 徐孝和 林祖饕
(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

摘 要

研究了 $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷管制备的反应烧结法, 即在 900°C 分解初始组成, 而后快速反应烧结和分阶段退火转相的工艺. 制备的 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 管具有良好的性能, 双重显微结构也在一定程度上得到控制.

关键词 $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷, 反应烧结, 显微结构

1 引言

$\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷固体电解质是高能蓄电池钠硫电池中的关键材料. 陶瓷性能的优劣主要取决于制备工艺. $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷的制备方法有过不少的研究^[1~3], 制备工艺都比较复杂. 本文研究了一种比较简单的、制备 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷的反应烧结法及工艺参数对 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷性能的影响.

2 实验

采用由硫酸铝铵分解、煅烧得到的 Al_2O_3 (纯度为 99.96wt%) 和分析纯的草酸钠和草酸锂作原料, 配料组成: Na_2O 含量为 (9.3~10)wt%、 Li_2O 为 (0.7~0.75)wt%, 其余为 Al_2O_3 . 配料在球磨筒中以无水酒精作介质球磨, 混合均匀. 烘干后在 900°C 分解. 然后以 300MPa 的压力等静压成型为 $\phi 20\text{mm}$ 的圆片和外径 13~14mm、长 180 和 50mm、壁厚 1.8~2.1mm 的长短管子, 在竖式硅钼棒区域烧成炉中快速烧成.

用光学显微镜观察样品的显微结构, 用 X 射线衍射确定相组成及 β'' 相相对于 β'' 和 β 两相总和的百分含量. $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 管子的电阻率用 V-A 法测定^[4].

3 实验结果和讨论

3.1 Al_2O_3 粉料的煅烧条件对烧结性能的影响

直接用硫酸铝铵在 950°C 低温分解的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 初始粉料配料, 制备 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷, 陶瓷晶粒过分生长, 烧结密度低^[5]. Al_2O_3 不同煅烧温度的研究表明, 初始粉料在 $1200\sim 1300^\circ\text{C}$ 保温 2h 煅烧后, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量达 88%~94%, 比表面为 $3.4\sim 7.3\text{m}^2/\text{g}$, 用它制备的 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷, 烧结密度可达理论密度的 99% 以上.

3.2 烧成条件对烧结性能的影响

用反应烧结法制备 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷, 其素坯是由未经合成 β'' 相的 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 前驱粉料压成的, 在烧成过程中, $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的生成、晶粒生长和致密化等同时发生并相互影响. 采用快速升温烧成, 能得到致密、细晶、结构均匀的 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷. 烧成温度和保温时间对

* 1996 年 6 月 24 日收到初稿, 8 月 22 日收到修改稿

β'' - Al_2O_3 烧结密度的影响如图 1、2 所示. 烧成温度过高、保温时间过长会出现孤立大晶, 不利于显微结构均匀性的控制. 在 $1560\sim 1580^\circ\text{C}$ 保温 $3\sim 7\text{min}$ 烧成的 β'' - Al_2O_3 陶瓷密度高、晶粒细, 显微结构也均匀 (见图 3a).

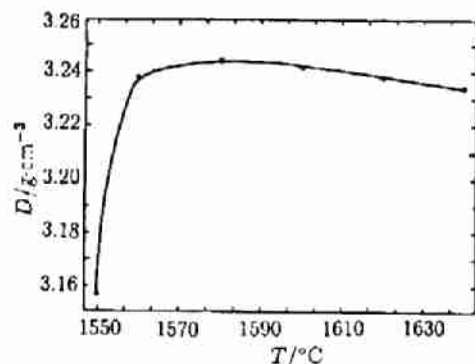


图 1 烧成温度对体积密度的影响

Fig.1 Influence of sintering temperature on the density of β'' - Al_2O_3 ceramics (holding time: 10min)

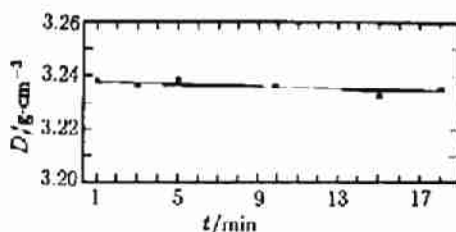


图 2 烧成保温时间对密度的影响

Fig.2 Influence of holding time of sintering on the density of β'' - Al_2O_3 ceramics (sintering temperature: 1580°C)

3.3 退火条件对电性能的影响

β'' - Al_2O_3 陶瓷的 Na 离子电导率主要取决于 β'' 相的含量. 在快速烧成过程中, 虽已完成致密化过程, 但相转化尚不完全, 所生成的 β'' 也仅为 β'' 和 β 相总含量的 72% 左右. 因此要经过退火转相处理后才能得到导电性能好的陶瓷.

用传统的退火工艺, 即使在 1500°C 保温 6h 也未能使之完全转相, 而在 1500°C 保温 1.5h, 个别晶粒已过份生长, 双重显微结构十分明显 (见图 3b). 采用分阶段保温的退火方法如 $1430^\circ\text{C}\times 0.5\text{h}$, $1450^\circ\text{C}\times 1\text{h}$, $1470^\circ\text{C}\times 0.5\text{h}$, $1500^\circ\text{C}\times 0.5\text{h}$, $1520^\circ\text{C}\times 0.5\text{h}$, 退火, 退火保温时间共 3h 到 6h, 可使其 β'' 相的相对含量达 95% 以上, 且显微结构也比较均匀 (见图 3c), 在 300°C 的电阻率为 $5\sim 6\Omega\cdot\text{cm}$.

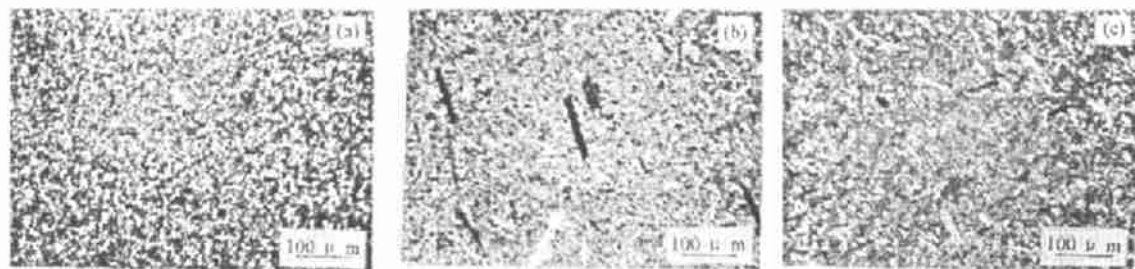


图 3 β'' - Al_2O_3 陶瓷偏光镜照片

Fig.3 Microphotographs under polarized light of β'' - Al_2O_3 ceramics
(a) Sintered at 1580°C 5min; (b) Annealed at 1500°C 1.5h; (c) After 6h stepped annealing
(The last step: 1520°C 0.5h)

4 β'' - Al_2O_3 陶瓷的性能

用上述方法制备的 β'' - Al_2O_3 陶瓷的性能列于表 1. 由表 1 可见, 用反应烧结法可以制备

出致密度高、导电性能好的 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 瓷管. 存在问题是, 虽然用分阶段保温法退火转相, 可以在一定程度上控制晶粒生长, 但从更高的标准要求, 显微结构尚需进一步均匀化, 这方面有待进一步的研究.

表 1 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷性能
Table 1 Properties of $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ ceramics

Size of tubes/mm	Outer diameter: 11~12 Wall thickness: 1.5~1.8 Longitude: 150
Chemical composition/wt%	Na_2O : 9.19~9.28 Li_2O : 0.70~0.72
Relative content of β'' phase/%	95~97
Density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	>3.23
Microstructure	Duplex microstructure; Matrix grains: 1~5 μm ; Great grains: several tens μm
Bending strength/MPa	230 \pm 15
Resistivity/ $\Omega\cdot\text{cm}$ (300 $^\circ\text{C}$)	5~6
Sodium ion transference life/ $\text{A}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$	2400

为了了解 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷的高温导电性能, 测定了 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 从室温至 1195 $^\circ\text{C}$ 的电导率. 图 4 为 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷 $\ln(\rho/T)$ 与 $1000/T$ 的关系曲线. 图中的数值系用 $3\times 2.5\times 25\text{mm}$ 的 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 试条, 在其两端面涂上铂金作电极, 用 V-A 法测定的. $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷从 13~1195 $^\circ\text{C}$ 的电导率列于表 2.

由图 4 可见, $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的电阻率随温度升高很快下降, 但至 600 $^\circ\text{C}$ 以上时, 下降趋于平缓. 从表 2 可见, $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的电导率在室温时为 $1\times 10^{-3}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 至 600 $^\circ\text{C}$ 时已达到 $5\times 10^{-1}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 升高了两个数量级, 但从 600~1200 $^\circ\text{C}$, 电导率只从 $5.21\times 10^{-1}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 升高到 $5.54\times 10^{-1}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

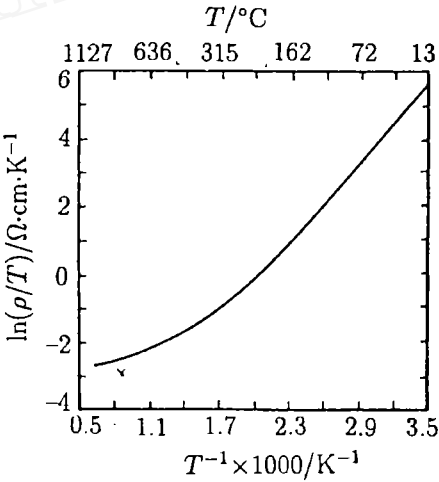


图 4 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷电阻率与温度的关系
Fig.4 Temperature dependent resistivity of $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ ceramics

表 2 在不同温度下 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷的电导率
Table 2 Electrical conductivity of $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ ceramics at different temperature

$T/^\circ\text{C}$	13	19	45	81	107	146
$\sigma/\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	9.17×10^{-4}	1.03×10^{-3}	3.16×10^{-3}	8.75×10^{-2}	2.25×10^{-2}	4.67×10^{-2}
$T/^\circ\text{C}$	211	246	295	367	400	508
$\sigma/\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	1.13×10^{-1}	1.77×10^{-1}	2.63×10^{-1}	3.40×10^{-1}	4.05×10^{-1}	4.86×10^{-1}
$T/^\circ\text{C}$	607	728	828	928	1028	1195
$\sigma/\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	5.21×10^{-1}	5.48×10^{-1}	5.53×10^{-1}	5.52×10^{-1}	5.52×10^{-1}	5.45×10^{-1}

5 结论

1. 用草酸盐分解的粉料反应烧结, 而后分阶段退火转相, 可制备出性能良好的 $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷管, 制备工艺比较简单.
2. 用分阶段保温的退火方法可在一定程度上控制孤立大晶粒的生成.

参 考 文 献

- 1 Virkar A V, Tennenhous G J, Gordon R S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1974, **57** (11): 508.
- 2 Youngblood G E, Virkar A V, Cannon W R, et al. *Ceram. Soc. Bull.*, 1977, **56** (2): 206.
- 3 Chen Kungang, Tian Shunbao, Lin Zuxiang. In: *Ceramic Powders*, ed. by Vincenzini P. 1983, 587.
- 4 李香庭, 余柏钦. 物理, 1980, **9** (1): 1.
- 5 陈昆刚, 林祖纘, 徐孝和等. 无机材料学报, 1997, **12** (3): 327.

Preparation of $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ Ceramics by Reaction Sintering Method

CHEN Kungang XU Xiaohu LIN Zuxiang

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

Abstract

The fabrication technology of $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ ceramic tubes by reaction sintering, i.e., by decomposition of the starting materials at 900°C followed by reaction sintering and stepped annealing for phase transformation, was investigated. The $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ tubes thus prepared have fine properties and the duplex microstructure can also be controlled in a certain degree.

Key words $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ ceramics, reaction sintering, microstructure